

# ナトリウム—鉛合金の蒸気圧測定に関する研究 I

## ナトリウム蒸気の解離平衡およびナトリウム—鉛合金 (1:1) の蒸気圧

篠崎 平馬・倉田 由朗

工学部応用化学科

### 1. 緒言

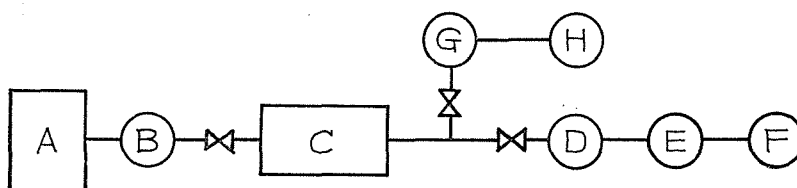
最近の合成化学工業のめざましい発展により塩素の需要は急激に伸長しているが、一方カセイソーダの需要はのびなやみの状態にあり、カセイソーダを併産しない塩素製造法の開発が大いに期待されている。このような情勢の中で、その方法の一つである食塩を溶融塩電解して金属ナトリウムと塩素とを製造する方法はかなり以前から研究が行なわれており、現在、Downs 法が工業的に広く採用されていることは周知のとおりである。しかるに近年、陰極として金属鉛を用い、高温で食塩を電解して、塩素を得ると共にナトリウム—鉛合金を製造する方法、すなわち Szechtman法<sup>(1)</sup> が提案され注目を集めるに至った。ナトリウム—鉛合金は、金属ナトリウムの最大の用途である四エチル鉛の製造に直接利用できるばかりでなく、適当な方法により容易に金属ナトリウム、酸化ナトリウムあるいはカセイソーダに変えることができるので、この方法は極めて有望であるといわれているのにもかかわらず、いまだに工業化されていないようである。この理由としてはいろいろあげられようが、物性値の不足も考えられ、その中でも特に重要な物性の一つとして、高温におけるナトリウム—鉛合金の蒸気圧が考えられる。蒸気圧は電解操作の上からばかりでなく、浴組成の選定あるいは合金の利用などの面からも最初に求めておく必要があると思われるので、その測定を試みた。

測定に当っては、ナトリウムの反応性、測定温度などの諸条件を考慮して transpiration 法<sup>(2)(3)</sup>を採用することとした。ナトリウムの蒸気圧は多くの研究者によってすでに測定されており、一方スペクトル測定により気相においてナトリウムは単原子分子、二原子分子として存在することが認められている。従って transpiration 法によりナトリウム—鉛合金のナトリウム蒸気圧を測定するには、あらかじめ気相における解離平衡について検討しておく必要がある。そこで、まずナトリウム蒸気の解離平衡定数を決定し、ついでナトリウム—鉛合金のナトリウム蒸気圧を求めることとした。

### 2. 実験方法

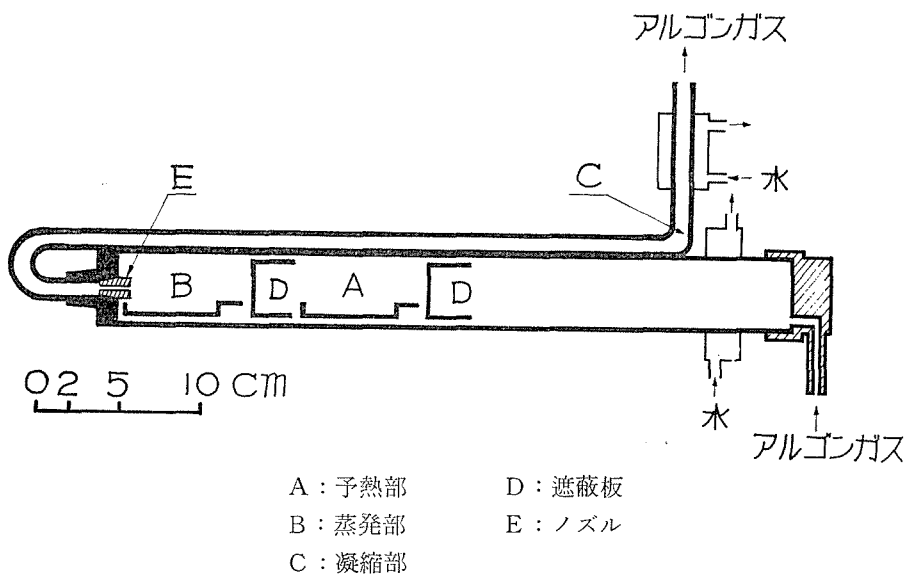
図1に測定装置のブロックダイアグラムを、図2に用いた測定管を示した。

図1 ブロックダイヤグラム



- |             |              |
|-------------|--------------|
| A：精製アルゴンガス  | E：フローメーター(油) |
| B：精密流量調節器   | F：ガスホルダー     |
| C：測定管および電気炉 | G：マノメーター(Hg) |
| D：マノメーター(油) | H：真空ポンプ      |

図2 測定管



- |       |       |
|-------|-------|
| A：予熱部 | D：遮蔽板 |
| B：蒸発部 | E：ノズル |
| C：凝縮部 |       |

試料はボートに入れ、図の A, B の場所に置く。試料ボートおよび円筒形の遮蔽板 D をそれぞれ2個用いたのは、温度分布をできるだけ均一にすると共に、アルゴンガスの予熱とナトリウム蒸気の飽和を完全にするためである。アルゴンガスは右下から入り遮蔽板をとおり、ナトリウム蒸気で飽和されて、ノズルEを経て凝縮部に導かれる。ノズルは直径1mm、長さ22mmとし、蒸発部と凝縮部の温度差による対流でナトリウム蒸気の移動するのを防止するために用いた。

測定実験に用いた横型移動式電気炉は長さ60cm、内径6.8cmの炉芯管に、ニクロム線の巻き方を変えた主、副両ヒーターを巻きつけ、その入力を調節して炉の温度分布ができるだけ均一になるようにした。適当な条件では、炉の中心から左右へそれぞれ12cm以上にわたって温度の均一部が得られた。測定管を炉内に入れた場合は、これによる出口側への熱の伝導が起り、温度分布が乱されるので、測定管の出口側に補助ヒーターを取付け

た。補助ヒーターに適当な入力を与えると、管内蒸発部の温度分布を 10cm 以上にわたり均一に保つことができた。ボートの長さは約 6 cm であるから試料は測定温度に充分保持できるものと考えられる。このようにして、各測定温度について、炉の主、副両ヒーターおよび測定管の補助ヒーターの入力と温度分布との関係を前もって調べ、最も適当と思われる条件を選定した。

測定に当っては、まず電気炉を測定温度より高いある一定の温度に昇温し、安定させておく。一方系内をアルゴンガスで置換しておき、電気炉を移動して測定管を挿入し、所定の測定温度に保ち、安定させる。その後、一定流速でアルゴンガスを流し、ナトリウムの輸送を行なわせる。所定時間の後、電気炉を取去り、冷却し、遮蔽板およびボートを取り出す。ノズルを取りはずし、ナトリウム洗浄用のガラス管を連結し、輸送されたナトリウムをエタノールおよび水で溶出し、カセイソーダ水溶液として中和滴定法により定量した。なお、昇温、放冷の間にノズルを通過するナトリウムの量は極めて少ないが、各温度について空試験を行ないナトリウム輸送量を補正した。

金属ナトリウムおよび合金の試料採取などに際してはバキュームドライボックスを用い、窒素気圏中で操作した。また、合金は所定量の金属ナトリウムと鉛とを合金調合管中に採り、約 450°C で溶融し充分に混合して調製した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 ナトリウム蒸気の解離平衡

ナトリウムは気相において単原子分子 ( $\text{Na}_1$ ) および二原子分子 ( $\text{Na}_2$ ) として存在するが [(1)式]、筆者らが採用した transpiration 法では (2) 式に示したように、系の全圧  $P_T$ 、ナトリウム蒸気圧  $P$ 、ナトリウム輸送量  $W_{\text{Na}}$ 、アルゴンガスモル数  $M_{\text{Ar}}$  からナトリウム蒸気の見かけの分子量を求めることができ、その結果より単原子分子、二原子分子のモル分率と分圧とを算出できる。ナトリウムの蒸気圧については多くの実験式が提出されている<sup>(4)~(12)</sup>が、Makansi<sup>(13)</sup>らが静的方法で求めた (3) 式が、実験装置、方法などから最も信頼性が高いと考え、これを採用した。



$$M_{W, \text{Na}} = P_T \cdot W_{\text{Na}} / P \cdot M_{\text{Ar}} - W_{\text{Na}} / M_{\text{Ar}} \quad (2)$$

$$\log P(\text{atm}) = - 5220.42/T + 4.52172 \quad (3)$$

表 1 に 595°C における測定結果を示した。アルゴンの流速の影響は認められず、本実験の条件ではアルゴンガスはナトリウム蒸気により完全に飽和されているものと考え、測定値の平均値を採用することとした。表 2 に各測定温度における見かけの分子量、二原子分子のモル％、単原子分子、二原子分子の各分圧を示した。

表 1 金属ナトリウムの 595°C における測定値

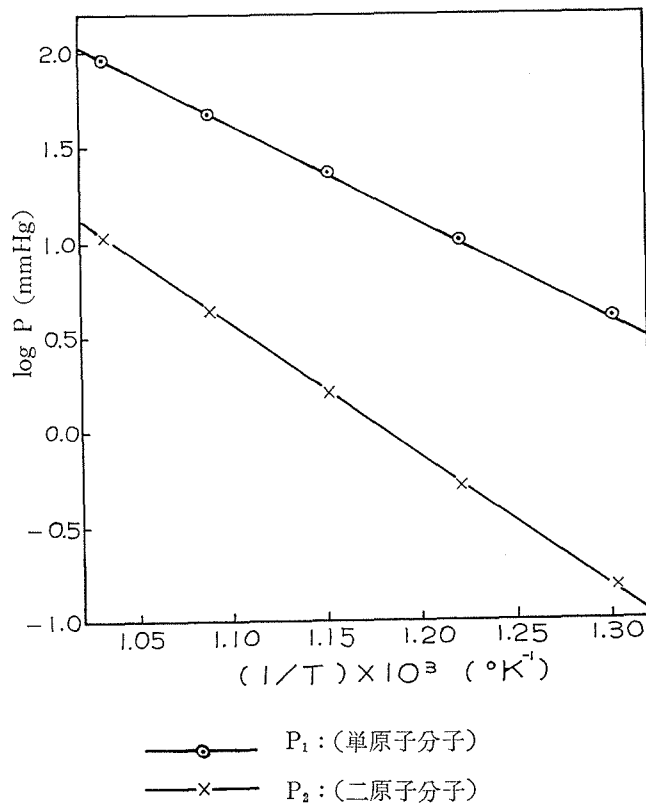
時 間 (min)	Ar量STP (ml)	流 速 (ml/min)	$P_T$ (mmHg)	$W_{\text{Na}}$ (mg)	$M_{W, \text{Na}}$
300	1292	4.31	735.4	48.37	24.40
300	1388	4.63	729.4	53.88	24.98
240	1720	7.16	742.1	63.07	24.12
230	1700	7.39	747.4	62.99	24.56
240	2360	9.84	732.9	88.78	24.43
平均					24.50

表2 金属ナトリウムの各温度の見かけの分子量，  
平衡モル分率，分圧

温 度 (°C)	Mw.Na	Na <sub>2</sub> のモル%	P <sub>1</sub> (mmHg)	P <sub>2</sub> (mmHg)
495	23.84	3.68	3.88	0.148
545	24.12	4.92	9.97	0.516
595	24.50	6.56	22.85	1.604
645	24.91	8.35	47.64	4.34
695	25.51	10.95	91.71	10.51

図3に示したように，求めた単原子分子の分圧  $P_1$ ，二原子分子の分圧  $P_2$  とともに，その対数と絶対温度の逆数との間には，ほぼ直線関係が認められる。

図3  $\log P$  と  $1/T$  との関係



そこで，これらの結果を最小自乗法により処理すると， $P_1$  (mmHg) については (4) 式， $P_2$  (mmHg) については (5) 式が得られる。

$$\log P_1 = - 5107/T + 7.240 \quad (4)$$

$$\log P_2 = - 6897/T + 8.148 \quad (5)$$

気相における単原子分子，二原子分子の平衡関係については，(1)，(6)，(7) 式で示される。しかるに， $P_1$ ， $P_2$  の対数と絶対温度との関係は (4)，(5) の実験式で示されるので， $K_p$  と温度との関係は (8) 式で与えられる。

$$K_p = P_1^2 / P_2 \quad (6)$$

$$\log K_p = 2 \log P_1 - \log P_2 \quad (7)$$

$$\log K_p = -3317/T + 6.332 \quad (8)$$

これより解離エネルギーを求めると  $\Delta H = 15.18(\text{kcal/mol})$  となる。

### 3.2 ナトリウム—鉛合金の蒸気圧

合金のナトリウム分圧は，ナトリウム単独について求めた単原子分子，二原子分子の平衡値〔(8)式〕と合金についての実験値（全圧，アルゴンガス量，ナトリウム輸送量）とから算出した。すなわち，測定時における全圧は各分圧の和として (9) 式で示され，各分圧は (10)～(12) 式のとおりである。ここで， $a$  は輸送されたナトリウムを二原子分子とみなして化学量論的に求められる二原子分子 1 モル当りのアルゴンのモル数であり，実測値から算出でき， $n$  は二原子分子の解離について化学量論的に算出した 1 モル当りの解離モル数を示す。

$$P_T = P_{Ar} + P_1 + P_2 \quad (9)$$

$$P_{Ar} = P_T \cdot a / (a + 1 + n) \quad (10)$$

$$P_1 = P_T \cdot 2n / (a + 1 + n) \quad (11)$$

$$P_2 = P_T (1 - n) / (a + 1 + n) \quad (12)$$

各分圧を算出するには， $n$  を求めるか，式より  $n$  を消去すればよいが，計算の都合上  $n$  を求めることとする。それには，(6)，(11)，(12) の各式から  $n$  に関する二次方程式〔(13) 式〕を導いて解けばよい。このようにして  $n$  が求まれば，(10)～(12) 式により各分圧を算出できる。なお，合金の鉛の分圧については，筆者らの測定温度範囲ではナトリウムの蒸気圧にくらべて極めて小さいので無視した。

$$n^2 (1 + 4 P_T / K_p) + an - (a + 1) = 0 \quad (13)$$

表 3 はナトリウム—鉛合金（1：1）の 695°C における測定値であり，表 4 は各測定温度におけるナトリウム—鉛合金（1：1）のナトリウム蒸気圧を示したものである。蒸気圧  $P$  (mmHg) の対数と絶対温度の逆数との間にはほぼ直線関係が認められ（図 4 参照），最小自乗法で処理し (14) 式が得られる。

$$\log P = -5551/T + 6.670 \quad (14)$$

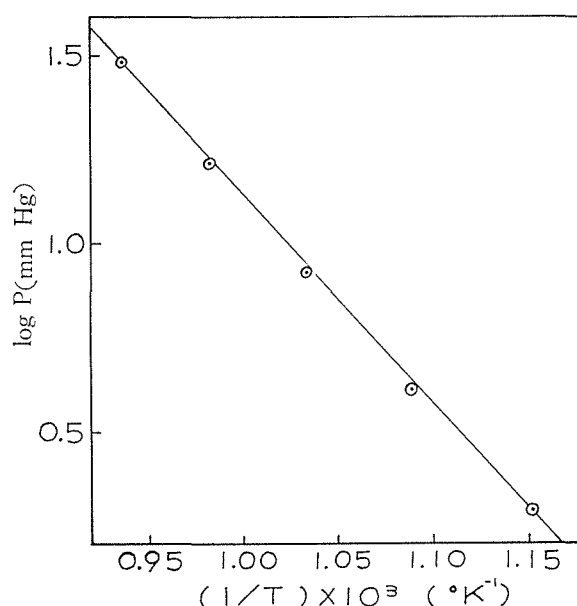
表 3 Na—Pb 合金(1:1)の 695°C における測定値

時間 (min)	$A_{r \text{ 量 STP}}$ (ml)	流 速 (ml/min)	$P_T$ (mmHg)	$W_{Na}$ (mg)	$P_1$ (mmHg)	$P_2$ (mmHg)	$P$ (mmHg)
200	901	4.50	749.0	10.58	8.31	0.086	8.39
400	2259	5.65	739.7	25.38	7.84	0.078	7.93
270	2042	7.52	741.8	25.36	8.69	0.094	8.78
300	2342	7.81	743.4	27.08	8.12	0.082	8.21
180	1522	8.46	734.3	17.80	8.12	0.082	8.20
290	2483	8.91	737.3	30.53	8.55	0.091	8.64
				平均	8.27	0.086	8.36

表4 Na—Pb 合金(1:1)の各温度のナトリウム蒸気圧

温 度 (°C)	595	645	695	744	794
P (mmHg)	1.97	4.06	8.36	16.22	30.58

図4  $\log P$  と  $1/T$  との関係



なお、筆者らの行なった transpiration 法では、測定可能な温度範囲は、最初に予期したよりも狭く、ナトリウムの場合は 500~700°C、合金(1:1)の場合は 600~800°C で、これらの範囲外における測定は極めて困難であった。本法は比較的手軽に利用できるなどの特長を有する反面、測定装置の構造、試料の性質などにもよるが、測定温度範囲の狭いのが最大の欠点のように思われる。

#### 4. 総 括

transpiration 法により、(1) 液体ナトリウムの蒸気圧と温度との関係式を単原子分子、二原子分子について求め、(2) ナトリウム蒸気の二原子分子の解離平衡定数を定め、(3) 熔融ナトリウム—鉛合金(1:1)のナトリウム蒸気圧と温度との関係式を決定した。

#### 付 記

本研究を行なうに当り、有益なご助言を賜った本学教授佐藤誠博士、横山義男博士に心からお礼申し上げます。また、実験に熱心に協力された長谷川永悦、青柳昭男、遠藤孝志の三君、ならびに研究費の一部をご援助いただいた東洋曹達K.K.に感謝致します。

文 献

- (1) Anon. : Chem. Eng., **62**, 101(1955).
- (2) 谷口雅男 : 触媒, **6**, 187 (1964); 化学と工業, **18**, 645 (1965).
- (3) U. Merten : J. Phys. Chem., **63**, 443 (1959).
- (4) F. Haber, W. Zisch : Z. Phys., **9**, 302 (1922).
- (5) R. W. Millar : J. Am. Chem. Soc., **45**, 2323 (1923).
- (6) W. H. Rodebush, T. De Vries : J. Am. Chem. Soc., **47**, 2488 (1925).
- (7) W. Edmondson, A. Egerton : Proc. Roy. Soc., **A113**, 520 (1927).
- (8) R. Ladenburg, E. Thiele : Z. Phys. Chem., **B7**, 161 (1930).
- (9) W. H. Rodebush : J. Am. Chem. Soc., **52**, 2654 (1930); **52**, 3159 (1930).
- (10) E. Thiele : Ann. Phys., **14**, 937 (1932).
- (11) K. K. Kellay : U. S. Bureau of Mines Bull., 383 (1935).
- (12) R. W. Ditchburn, J. C. Gilmour : Rev. Mod. Phys., **13**, 310 (1941).
- (13) M. M. Makansi ; J. Phys. Chem., **59**, 40 (1955); Trans. A. S. M., **55**, 877 (1962).

Studies on the Vapor Pressure of  
Sodium—Lead Alloy I  
The Dissociation Equilibrium of Sodium Vapor  
and the Vapor Pressure of Na—Pb Alloy (1:1)

Heima SHINOZAKI and Yoshiro KURATA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

Experimental equations on the partial vapor pressures of sodium have been obtained by transpiration method as follows,

$$\log P_1 = - 5107/T + 7.240$$

$$\log P_2 = - 6897/T + 8.148$$

where  $P_1$  and  $P_2$  are partial vapor pressures of monatomic and of diatomic sodium in mmHg, and  $T$  is absolute temperature, respectively. In this calculation, the data of vapor pressure of sodium by Makansi et al. were adopted.

The dissociation constant for diatomic sodium vapor was derived from above equations,

$$\log K_p = - 3317/T + 6.332$$

For Na-Pb alloy (atomic ratio 1:1), the results of the vapor pressure of sodium are fitted by the equation  $\log P = - 5551/T + 6.670$ .